

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ГНУ «ИНСТИТУТ ХИМИИ им. В.И. НИКИТИНА»

На правах рукописи

ШАРИПОВА Хилола Якубовна

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКОЕ И ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВОГО СПЛАВА
АМг2 С ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ**

**Специальность
2.6.17 – Материаловедение (технические науки)**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук**

Душанбе – 2025

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы»
ГНУ «Институт химии им. В. И. Никитина НАН Таджикистана».

- Научный руководитель:** **Ганиев Изатулло Наврузович**,
доктор химических наук, профессор,
академик Национальной академии наук
Таджикистана
- Официальные оппоненты:** **Махмадизода Муродали Махмади** - доктор
технических наук, доцента, начальник
учебно-методического отдела
Душанбинского филиала НИТУ МИСиС
- Алихонова Сурайё Джамшедовна**-кандидат
химических наук, доцента кафедры «Химия и
биология» Российско-Таджикского
(Славянского) университета
- Ведущая организация:** Научно-исследовательский институт
«Металлургии» Открытого Акционерного
Общества «Таджикская алюминиевая
компания» (ТАЛКО).

Защита состоится: «15» декабря 2025г. в 11⁰⁰ часов на заседании
Диссертационного совета 73.1.002.02 в научном учреждении «Институт химии
им. В. И. Никитина НАНТ». Республика Таджикистан 734063, г. Душанбе, ул.
Айни, 299/2. E-mail: dissovet@ikai.tj

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ГНУ
«Институт химии им. В. И. Никитина НАНТ» www.chemistry.tj

Автореферат разослан «_____» _____ 2025 года

Учёный секретарь
Диссертационного совета,
к.х.н.

Халикова Л.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Алюминиево-магниевые сплавы широко используются в промышленности. Это большая группа сплавов типа АМг1, АМг2, АМг3, АМг4 и АМг6, которые относятся к системе Al-Mg. С ростом содержания магния в сплавах типа «магналий» твёрдость и прочность повышается, а пластичность понижается.

Эти сплавы от других отличаются высокой коррозионной стойкостью, хорошей свариваемостью и высокой пластичностью. Сплавы типа АМг для достижения максимальной коррозионной стойкости приготавливаются из алюминия повышенных сортов (99,7% Al) и выше. Сплав АМг2 в обратной охлаждающей воде под действием различных ионов проявляет высокую стойкость к питтинговой коррозии.

Промышленным сплавам типа АМг присуща зависящая от типа структуры коррозия под напряжением, а также при >5% Mg склонность к межкристаллитной коррозии (МКК). Сплавы проявляют чувствительность к МКК при содержании магния >1,4%, однако известно, что при концентрации до 3,5% Mg сплавы АМг1, АМг2 и АМг3 не проявляют чувствительности к МКК, что объясняется дискретным распределением чистой β -фазы по границам зёрен в связи с малым распределением твёрдого раствора. Известно, что сплавы системы Al-Mg являются коррозионностойкими в нагартованном состоянии, поскольку состояние нагартовки не изменяет на границах зёрен характер распределения выделений, из-за чего распад твёрдого раствора ускоряется. Когда содержание магния в сплавах АМг3, АМг4, АМг5 и АМг6 увеличивается более 3,5%, они могут подвергаться коррозионному растрескиванию (КР) и МКК, важное значение при этом имеют условия внешней среды и определённое структурное состояние.

Для алюминиево-магниевых сплавов системы Al-Mg электрохимические факторы в коррозионном растрескивании играют большую роль, чем для сплавов других систем. Поэтому предотвращение образования плёнки β -фазы по границам целесообразно для повышения сопротивления коррозионному растрескиванию.

Для устранения указанных недостатков сплавы типа «магналий» подвергаются легированию различными компонентами. Среди легирующих элементов важное место отводится редкоземельным металлам, так как они значительно улучшают коррозионную стойкость алюминия и его сплавов с магнием.

В литературе нет сведений о физико-химических и теплофизических свойствах сплава АМг2 с галлием, индием и таллием. Традиционно теплофизическими свойствами являются такие свойства, как теплопроводность, термическое расширение и теплоёмкость. При различных внешних воздействиях физико-химические свойства материалов определяют закономерности поведения материалов. Для сплавов алюминия с магнием до настоящего времени такие сведения крайне малы и разрозненны.

Цель работы заключается в разработке оптимального состава алюминиево-магниевого сплава АМг2, легированного галлием, индием и

таллием, рекомендуемого в качестве конструкционного материала для изготовления изделий, сооружений и конструкций.

В соответствии с поставленной целью в диссертационной работе решены следующие задачи:

- исследованы термодинамические и теплофизические свойства сплавов;
- изучена кинетика и механизм процесса окисления сплавов в твёрдом состоянии;
- определены фазовые составляющие продуктов окисления сплавов и их роль в процессе окисления;
- установлены закономерности изменения анодных характеристик сплавов в агрессивной среде NaCl;
- разработаны оптимальные концентрации галлия, индия и таллия в алюминиево-магниевом сплаве AlMg₂.

Научная новизна работы:

- получены математические модели температурной зависимости теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) для сплава АМг2 с галлием, индием и таллием;
- определены энергетические и кинетические параметры процесса окисления сплава АМг2 с галлием, индием и таллием; показано, что окисление сплавов подчиняется гиперболическим уравнениям;
- установлены основные электрохимические параметры коррозии сплава АМг2 с галлием, индием и таллием и анодный механизм процесса.

Практическая значимость работы:

- экспериментально полученные данные по температурной зависимости теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамическим функциям сплава АМг2 с галлием, индием и таллием пополняют страницы соответствующих справочников;
- на основании выполненных исследований разработан способ повышения коррозионной стойкости сплава АМг2, легированный галлием, индием, таллием и составы новых композиций сплавов, которые защищены малыми патентами Республики Таджикистан.

Методология и методы исследования:

- метод исследования теплоёмкости металлов и сплавов в режиме «охлаждения» с использованием автоматической регистрации температуры образца от времени охлаждения;
- термогравиметрический метод изучения кинетики окисления металлов и сплавов;
- электрохимический метод исследования анодных свойств алюминиевых сплавов в потенциостатическом режиме (прибор ПИ50-1.1).

Основные положения, выносимые на защиту:

- результаты исследования температурных зависимостей теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функций алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием, индием и таллием;

- получены энергетические и кинетические данные процесса высокотемпературного окисления сплава AMg2 с галлием, индием и таллием;
- механизм окисления сплавов;
- основные характеристики процесса анодной коррозии сплава AMg2 с галлием, индием и таллием и их концентрационная зависимость в среде электролита NaCl ;
- разработанные способы повышения коррозионной стойкости сплавов и составы разработанных композиций.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, в постановке и решении задач исследования, подготовке и проведении экспериментальных исследований в лабораторных условиях, анализе полученных результатов, в формулировке основных положений и выводов диссертации.

Степень достоверности и апробация результатов. Основные положения диссертации обсуждались на Республиканской научно-практической конференции «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методике их преподавания», посвящённой 20-летию XVI Сессии Верховного Совета и 15-летию Дня национального единства. -Душанбе, ТГПУ им.С.Айни, 2012; Республиканской конференции «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов»-Душанбе, ТНУ, 2013; Научной конференции «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посвященной 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ.-Душанбе, 2014; XII Нумановские чтения. -Душанбе. 2015; XIV Нумановские чтения, «Вклад молодых учёных в развитие химической науки», посвященной «Году молодёжи, -Душанбе, 2017; Республиканской научно-практической конференции «Перспективы развития естественных наук», посвящённой реализации «Программы развития естественных и технических наук на 2010-2020 годы» и «Государственной программы экологии в Республике Таджикистан на 2009-2019 годы» Российско-Таджикский (Славянский) университет. -Душанбе, 2018; XIII научно-практической конференции молодых учёных и студентов ТГМУ им. А. Сино. -Душанбе. 2018; Республиканской научно-практической конференции «Наука и техника для устойчивого развития. ТТУ. –Душанбе, 2018; Республиканской научно-практической конференции посвященной объявлению 2020-2040 годов «Двадцать лет изучения и развития естественных, точных и математических наук в области науки и образования и 1050-летию со дня рождения выдающегося восточного мыслителя Абурайхана Беруни», -Дангара. ДГУ-2022.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 28 научных работ, из них 6 в журналах, рекомендуемых ВАК Российской Федерации, получен 3 малый патент Республики Таджикистан.

Объём и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и приложения, изложена на 178 странице (ах) компьютерного набора, включает 64 рисунков, 58 таблиц, 164 библиографических наименований.

Во введении изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, раскрыта структура диссертации.

В первой главе представлен обзор литературных данных в области применения алюминиево-магниевого сплава; теплоёмкость и термодинамические функции алюминиево-магниевого сплава с редкоземельными металлами; особенности высокотемпературного окисления алюминиево-магниевого сплава; влияние редкоземельных металлов на анодное поведение алюминиево-магниевого сплава. На основе выполненного обзора показано, что теплофизические и термодинамические свойства, кинетика окисления, анодное поведение алюминиево-магниевого сплава с редкоземельными металлами изучены.

Приведённые в обзоре сведения свидетельствуют, что в литературе не имеется сведений об окислении, коррозионно-электрохимическом поведении легированного галлием, индием и таллием в сплав АМг2, тепловых и теплофизических свойствах тройных сплавов. Имеющиеся сведения в основном относятся к чистым металлам или двойным сплавам. Отсюда изучение физико-химических свойств алюминиево-магниевого сплава АМг2, легированного галлием, индием и таллием, представляет научный и практический интерес.

Таким образом, диссертационная работа посвящена изучению теплоёмкости и термодинамическим функциям алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием, индием и таллием, особенностям окисления сплавов в твёрдом состоянии и их анодного поведения в среде электролита NaCl различной концентрации.

ГЛАВА 2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВОГО СПЛАВА АМг2 С ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ

Для измерения удельной теплоёмкости металлов применяли закон охлаждения Ньютона-Рихмана. Любой предмет, имея температуру выше окружающей среды, охлаждается, и скорость его охлаждения зависит от коэффициента теплоотдачи и величины теплоёмкости тела.

При сравнении кривых охлаждения двух металлических стержней определенной формы (температуры, как функции времени), из которых один является эталоном (известны его скорость охлаждения и теплоёмкость), можно рассчитать теплоёмкость другого стержня при расчёте скорости его охлаждения.

Теряемое ранее разогретым телом массой m при его охлаждении на dT градусов количество теплоты δQ , рассчитано по формуле:

$$\delta Q = C_p^0 m dT, \quad (1)$$

где C_p^0 – удельная теплоёмкость вещества, из которого состоит тело.

Количество теплоты δQ_s будет пропорционально разности температур тела T и окружающей среды T_0 , площади поверхности S и времени:

$$\delta Q_s = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau. \quad (2)$$

Если тело выделяет тепло так, что температура всех его точек изменяется одинаково, то будет справедливо равенство:

$$\delta Q = \delta Q_s \text{ и } C_p^0 m dT = -\alpha(T - T_0) \cdot S d\tau. \quad (3)$$

Выражение (3) можно представить в виде:

$$C_p^0 \cdot m \frac{dT}{dT} = \alpha(T - T_0)S. \quad (4)$$

Полагая, что C_p^0 , α , T и T_0 в малых интервалах температур не зависят от координат точек поверхности образца, разогретых до равной температуры окружающей среды, для двух образцов соотношение (4) будет следующим:

$$C_{p_1}^0 m_1 s_1 \alpha_1 \left(\frac{dT}{dT}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 s_2 \alpha_2 \left(\frac{dT}{dT}\right)_2. \quad (5)$$

Применение данного равенства для двух образцов, один из которых является эталоном, имеющих равные состояния поверхностей и размеры ($S_1 = S_2$), предполагает, что их коэффициенты теплоотдачи будут равны $\alpha_1 = \alpha_2$ и будут выражаться уравнением

$$C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{dT}\right)_1 = C_{p_2}^0 m_2 \left(\frac{dT}{dT}\right)_2. \quad (6)$$

Из этого уравнения, зная удельную теплоёмкость $C_{p_1}^0$, скорости охлаждения эталона $\left(\frac{dT}{dT}\right)_1$, измеряемого образца $\left(\frac{dT}{dT}\right)_2$ и массы образцов m_1 и m_2 , можно рассчитать теплоёмкость неизвестного вещества $C_{p_2}^0$ по выражению:

$$C_{p_2}^0 = \frac{C_{p_1}^0 m_1 \left(\frac{dT}{dT}\right)_1}{m_2 \left(\frac{dT}{dT}\right)_2}. \quad (7)$$

Для оправдания такого допущения экспериментально была установлена зависимость температуры образцов от времени охлаждения для алюминия и меди. Полученные значения теплоёмкостей хорошо согласуются с литературными данными. Температурный диапазон измерения - до 800 К. Относительная ошибка измерения температуры в интервале от 313 до 700 К составляла $\pm 1\%$. Погрешность измерения теплоёмкости по данной методике не превышает 4%. В нашем случае она равнялась 1,0%.

Измерение теплоёмкости сплавов в режиме «охлаждения» производилось на установке, в основу работы которой положен метод С-калориметра с тепломером и адиабатической оболочкой.

В рамках данной работы исследовано влияние галлия, индия и таллия на теплоёмкость и изменение термодинамических функций алюминиево-магниевого сплава АМг2. Сплавы для исследования были получены в шахтной печи электрического сопротивления типа СШОЛ в интервале температур 750-800К из металлов следующих марок алюминий марки А995 (ГОСТ 11069-2001), магний-металлический марки Мг98 (ГОСТ 804-72), галлий марки Гл-1 (ГОСТ 12797-77), индий марки Ин0000 (ГОСТ 10297-75), таллий марки Тл0000 (ГОСТ 18337-80).

Полученные сплавы выборочно контролировались взвешиванием образцов до и после сплавления, а также химическим анализом в центральной заводской лаборатории ГУП «ТАЛКО» (г Турсунзоде Республика Таджикистан). Затем проводилась выборка сплавов и исследовались сплавы, у которых до и после сплавления разница в массе не превышала 1% (отн.).

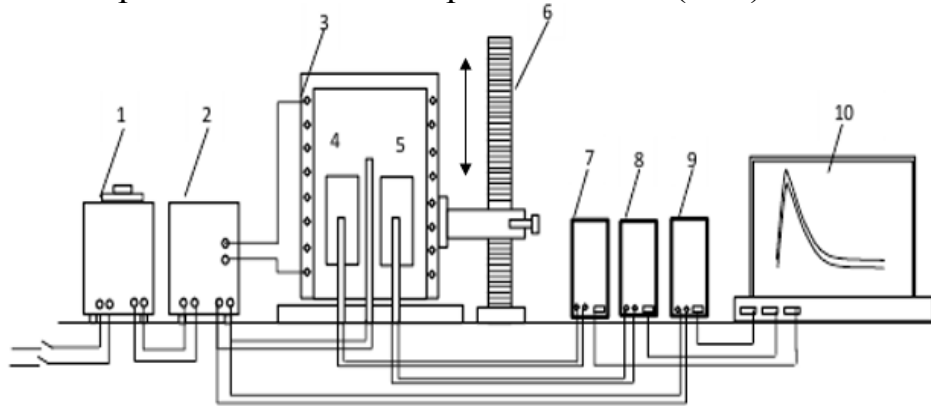


Рисунок 1. Схема установки для определения теплоёмкости твёрдых тел в режиме «охлаждения»

На рисунке 2 представлены экспериментально полученная зависимость температуры от времени для образцов из сплава АМг2 с галлием.

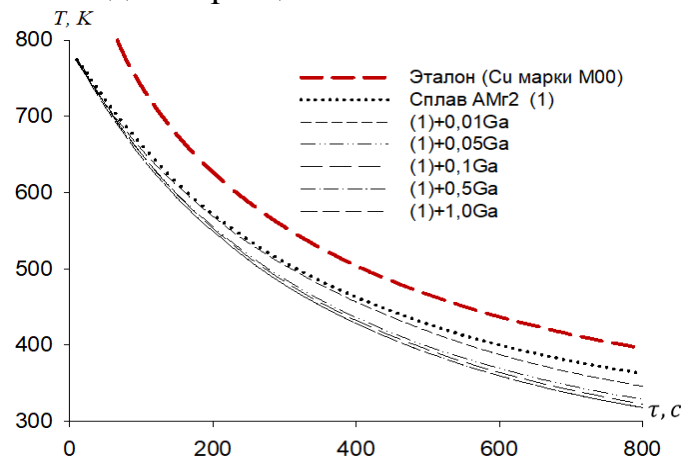


Рисунок 2. График зависимости температуры образцов от времени охлаждения для сплава АМг2, легированного галлием, и эталона марки (Cu M00)

Кривые охлаждения описываются уравнением типа:

$$T = T_0 + \frac{1}{2} \left[(T_1 - T_0) e^{-\tau/\tau_1} + (T_2 - T_0) e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (8)$$

Проводя дифференциацию уравнения (8) по τ , получим уравнение для определения скорости охлаждения образцов из сплава АМг2 с галлием вида (9):

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{1}{2} \left[-\left(\frac{T_1 - T_0}{\tau_1}\right) e^{-\tau/\tau_1} - \left(\frac{T_2 - T_0}{\tau_2}\right) e^{-\tau/\tau_2} \right]. \quad (9)$$

Нами по данному уравнению были рассчитаны скорости охлаждения образцов из сплава, которые приведены на рисунке 3 графически в виде зависимости

$$-\frac{dT}{d\tau} = f(T). \quad (10)$$

В таблице 1 для исследованных сплавов представлены результаты экспериментально определённых значений ΔT_{01} , τ_1 , ΔT_{02} , τ_2 из уравнения (9). Результаты эксперимента обработаны по программе MSExcel, графики построены в программе SigmaPlot. Коэффициент регрессии составлял не менее 0.998.

Таблица 1

Значения коэффициентов ΔT_1 , τ_1 , ΔT_2 , τ_2 в уравнении (9) для образцов из сплава АМг2 с галлием и эталона (Cu марки М00)

Содержание галлия в сплаве, мас. %	ΔT_1 , К	τ_1 , с	ΔT_2 , К	τ_2 , с	$\Delta T_{01}/\tau_1$, К/с	$\Delta T_{02}/\tau_2$, К/с	ΔT_0 , К
0,0	138.33	169.49	356.17	467.38	0.8162	0.7621	297.67
0.01	61.873	100.59	454.53	438.62	0.6151	1.0363	272.16
0.05	126.37	150.26	409.08	452.47	0.8410	0.9041	258.36
0.1	173.35	179.29	375.08	505.71	0.9669	0.7417	243.48
0.5	139.16	156.18	409.98	472.21	0.8910	0.8682	241.62
1.0	139.16	156.18	409.98	472.21	0.8910	0.8682	241.62
Эталон	277.41	109.73	390.83	543.51	2.5282	0.7191	308.35

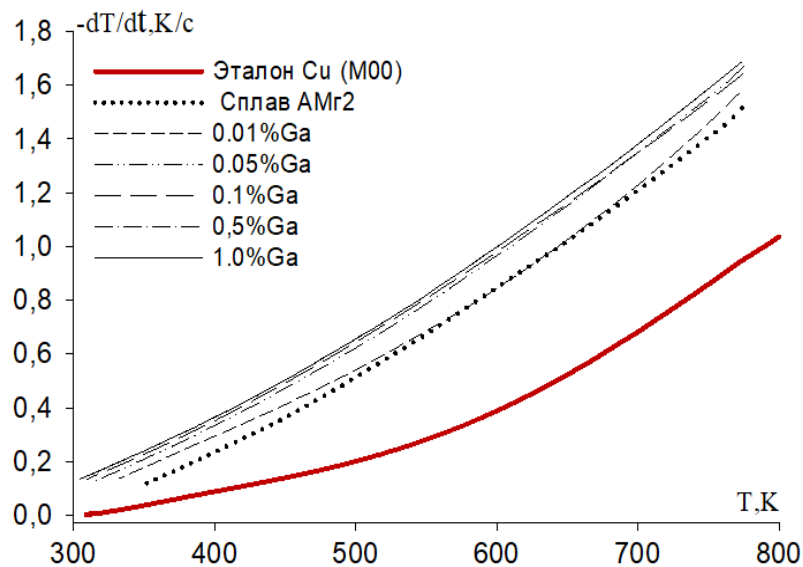


Рисунок 3. Температурная зависимость скорости охлаждения образцов из алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием

Обработывая полученные экспериментальные и имеющиеся литературные данные по теплоёмкости сплава АМг2 и галлия по программе SigmaPlot и используя уравнение 1, получили следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоёмкости для сплава АМг2 и галлия (в скобках представлены соответствующие им коэффициенты регрессии):

$$C_p^{0 \text{ АМг2}} = 0.4148 + 0.0009585T + 9.5925 \cdot 10^{-7} T^2 - 1.304 \cdot 10^{-9} T^3 \quad (R=1.0000)$$

$$C_p^{0 \text{ Ga}} = 0.3218 + 0.0002T + 6.08 \cdot 10^{-7} T^2 - 1.61 \cdot 10^{-9} T^3 \quad (R=1.0000)$$

Рассчитанные данные C_p для сплава алюминиево-магниевого АМг2 с галлием через 100 К приведены в таблице 2.

Таблица 2

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (кДж/(кг·К)) с галлием алюминиево-магниевый сплав АМг2 и эталона (Cu марки М00)

Содержание галлия в сплаве, мас. %	Т. К					
	300	400	500	600	700	800
0,0	0.7537	0.8686	0.9716	1.0546	1.1101	1.1302
0.01	0.7534	0.8682	0.9711	1.0540	1.1094	1.1294
0.05	0.7535	0.8683	0.9707	1.0531	1.1075	1.1263
0.1	0.7533	0.8681	0.9710	1.0539	1.1093	1.1293
0.5	0.7519	0.8663	0.9686	1.0511	1.1060	1.1254
1.0	0.7499	0.8634	0.9647	1.0457	1.0987	1.1158
Рост C_p^0 , %	-0.51	-0.60	-0.72	-0.85	-1.04	-1.29
Эталон	0.3850	0.3977	0.4080	0.4169	0.4251	0.4336

Затем по полученным экспериментально величинам скоростей охлаждения образцов из сплавов и по рассчитанным результатам теплоемкости для сплава АМг2 с галлием вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи по уравнению (11) Результаты расчёта представлены на рисунке 4.

$$\alpha = \frac{Cm \frac{dT}{dx}}{(T - T_0) \cdot S} \quad (11)$$

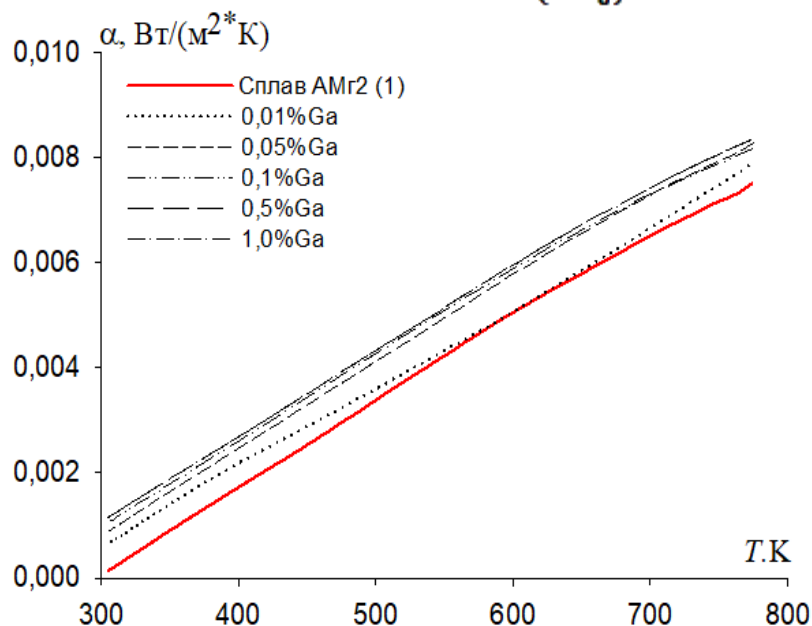


Рисунок 4. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи алюминиево-магниевый сплав АМг2 с галлием

С применением программы SigmaPlot и уравнения (1) получены нижеследующие коэффициенты для уравнения (12), описывающие температурную зависимость удельной теплоёмкости сплава АМг2 и сплавов, модифицированных галлием, значения коэффициентов в уравнении представлены в таблице 2.

$$C_p^0 = a + bT + cT^2 + dT^3. \quad (12)$$

При вычислении температурной зависимости изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса были применены интегралы от удельной теплоёмкости по уравнениям (6), значения коэффициентов которых приведены в таблице 3.

$$H^{\circ}(T) - H^{\circ}(T_0) = a(T - T_0) + \frac{b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{c}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{d}{4}(T^4 - T_0^4) \quad (13)$$

$$S^{\circ}(T) - S^{\circ}(T_0) = a \ln \frac{T}{T_0} + b(T - T_0) + \frac{c}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{d}{3}(T^3 - T_0^3) \quad (14)$$

$$G(T) = H(T - T_0) - TS(T - T_0) \quad (15)$$

Таблица 3

Значения коэффициентов a , b , c , d в уравнении (11) для алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием и эталона (Cu марки М00)

Содержание галлия в сплаве. мас. %	a , кДж/кг·К	$b \cdot 10^{-4}$, кДж/кг·К	$c \cdot 10^{-7}$, кДж/кг·К	$d \cdot 10^{-9}$, кДж/кг·К	Коэффициент корреляции R^2
0,0	0.4148	9.59	9.59	-1.30	1.00
0.01	0.4148	9.58	9.59	-1.30	1.00
0.05	0.4137	9.66	9.46	-1.30	1.00
0.1	0.4147	9.57	9.58	-1.30	1.00
0.5	0.4144	9.54	9.57	-1.16	1.00
1.0	0.4139	9.51	9.56	-1.02	1.00
Эталон	0.3245	2.75	-2.87	$1.42 \cdot 10^{-10}$	1.00

Результаты расчёта изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для легированного галлием сплава АМг2 и эталона (Cu марки М00) через 100 К представлены в таблице 4. Видно, что с ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растёт.

В таблицах 5, 6 обобщены результаты исследования теплоёмкости и термодинамических функций алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием, индием и таллием на примере сплавов, содержащих 1,0 мас. % легирующего компонента. Видно, что с ростом температуры теплоёмкость, энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а значения энергии Гиббса уменьшаются.

Таблица 4

Температурная зависимость изменений термодинамических функций
алюминиево-магниевого сплава АМг2, легированного галлием

Т. К	Эталон (Cu марки М00)	Сплав АМг2	+0.01% Ga	+0.05% Ga	+0.1% Ga	+0.5% Ga	+1.0% Ga
$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]. \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$ для сплавов							
300	0.71	1.39	1.3918	1.39	1.39	1.38	1.38
400	39.86	82.57	82.54	82.55	82.53	82.35	82.07
500	80.16	174.71	174.63	174.63	174.61	174.22	173.55
600	121.41	276.22	276.09	276.02	276.06	275.39	274.18
700	163.51	384.72	384.52	384.31	384.48	383.49	381.56
800	206.44	497.06	496.79	496.34	496.74	495.35	492.48
$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]. \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$ для сплавов							
300	0.0024	0.0046	0.0047	0.0047	0.0047	0.0046	0.0047
400	0.1154	0.2374	0.2373	0.2373	0.2372	0.2367	0.2386
500	0.2058	0.4425	0.4424	0.4424	0.4423	0.4412	0.4466
600	0.2816	0.6274	0.6271	0.6270	0.6270	0.6254	0.6362
700	0.3473	0.7945	0.7942	0.7938	0.7940	0.7918	0.8105
800	0.4055	0.9445	0.9441	0.9434	0.9439	0.9411	0.9704
$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]. \text{кДж}/(\text{кг} \cdot K)$ для сплавов							
300	-0.0042	-0.0043	-0.0043	-0.0043	-0.0043	-0.0039	-0.0147
400	-6.27802	-12.39	-12.384	-12.3862	-12.382	-12.329	-13.3660
500	-22.7266	-46.58	-46.559	-46.5635	-46.553	-46.384	-49.7356
600	-47.5615	-100.236	-100.19	-100.189	-100.17	-99.829	-107.531
700	-79.5877	-171.48	-171.39	-171.376	-171.38	-170.78	-185.78
800	-117.957	-258.58	-258.45	-258.384	-258.42	-257.52	-283.85

Таблица 5

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/(кг·К))
алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием, индием и таллием

Т.К	АМг2	АМг2 + 1.0 Ga	АМг2 +1.0 In	АМг2 + 1.0 Ta	Ga, In, Tl (данные литературы)		
					Ga	In	Tl
300	0.7537	0.7484	0.7499	0.7473	234.5	394.4	128.89
400	0.8686	0.8621	0.8634	0.8609	250.3	386.2	134.4
500	0.9716	0.9636	0.9647	0.9626	245.2	381.9	138.9
600	1.0546	1.0455	1.0457	1.0445	240.1	379.5	148
700	1.1101	1.0998	1.0987	1.0990	-	377.9	142.4
800	1.1302	1.1190	1.1158	1.1181	237.1	376.4	140.6

Таблица 6

Температурная зависимость изменений энтальпии, энтропии и энергии Гиббса для алюминиево- магниевого сплава АМг2 с Ga, In и Tl

Т. К	$[H^0(T) - H^0(T_0^*)]. \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$ для сплавов			
	АМг2	АМг2 + 1.0 Ga	АМг2 + 1.0 In	АМг2 + 1.0 Ta
300	1.39	1,3845	1,3825	1,3804
400	82.57	82,0716	81,9738	81,8607
500	174.71	173,5452	173,4031	173,1824
600	276.22	274,1783	274,0885	273,7647
700	384.72	381,5579	381,6798	381,2524
800	497.06	492,4850	493,0591	492,5167
Т. К	$[S^0(T) - S^0(T_0^*)]. \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$ для сплавов			
	АМг2	АМг2 + 1.0 Ga	АМг2 + 1.0 In	АМг2 + 1.0 Ta
300	0.0046	0,0046	0,0046	0,0046
400	0.2374	0,2360	0,2357	0,2354
500	0.4425	0,4397	0,4393	0,4387
600	0.6274	0,6230	0,6226	0,6219
700	0.7945	0,7885	0,7884	0,7875
800	0.9445	0,9366	0,9371	0,9360
Т. К	$[G^0(T) - G^0(T_0^*)]. \text{кДж}/(\text{кг} \cdot \text{K})$ для сплавов			
	АМг2	АМг2 + 1.0 Ga	АМг2 + 1.0 In	АМг2 + 1.0 Ta
300	-0.0043	-0,0044	-0,0043	-0,0043
400	-12.3895	-12,3266	-12,3000	-12,2826
500	-46.5799	-46,3180	-46,2371	-46,1744
600	-100.2359	-99,6327	-99,4856	-99,3565
700	-171.4799	-170,3835	-170,1773	-169,9646
800	-258.5812	-256,8272	-256,5920	-256,2802

Микроструктура и механические свойства алюминиево-магниевого сплава АМг2 легированного галлием, индием и таллием

Изучение микроструктуры является одним из главных средств исследования алюминия и алюминиевых сплавов. Это даёт возможность определять влияние различных деформационных и термических обработок на свойства готовой алюминиевой продукции, а также анализировать причины её брака.

Исследования позволяют точно определить протяженность границы гомогенных и гетерогенных областей, наблюдать изменения микроструктуры в зависимости от состава и температуры, а также наличие интерметаллидных фаз в системе. Микроструктуру сплава АМг2 с галлием, индием и таллием исследовали на световом микроскопе марки БИОМЕД-1.

Для исследования микроструктуры, из полученного расплава отливались цилиндрические образцы диаметром 10-16 мм и длиной 5-10 мм. Образцы предварительно отшлифовывали, обезжиривали спиртом и погружали в реактив 0,5%-ный водный раствор HF, время травления составляло от 10 до 20 с.

После травления, микрошлиф промывали в проточной воде и тщательно высушивали чистой фильтровальной бумагой.

Микроструктура сплава АМг2, легированного гелием индием и таллием, представляет собой твёрдый раствор алюминия с включениями эвтектики ($\alpha + \text{Al} + \text{Mg}_3\text{Al}_3$), количество и размер зависит от содержания галлия, индия и таллия в сплаве. Сплавы с относительно малыми добавками галлия, индия и таллия характеризуются довольно крупнозернистой структурой. Дальнейшее повышение содержания легирующего компонента измельчает микроструктуру алюминиевого сплава АМг2 и она становится однородной и мелкозернистой (рисунок 5,6,7).

Твердость сплавов измерили по Бринеллю согласно стандартной методике на приборе ТШ-2. Испытанию подвергались образцы толщиной 10мм, диаметром 16мм.

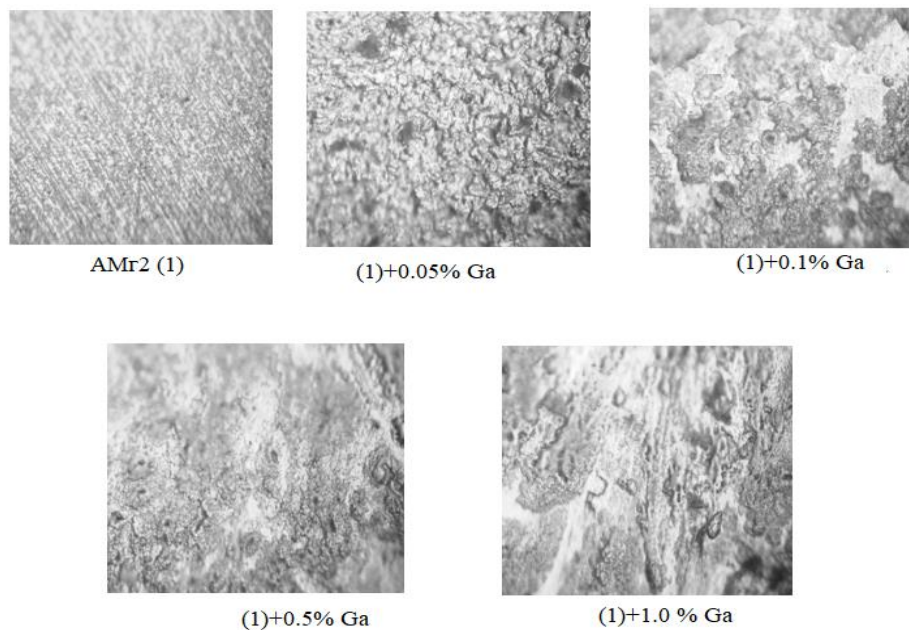


Рисунок 5. Микроструктура (x700) алюминиево–магниевого сплава АМг2 (1), легированного галием

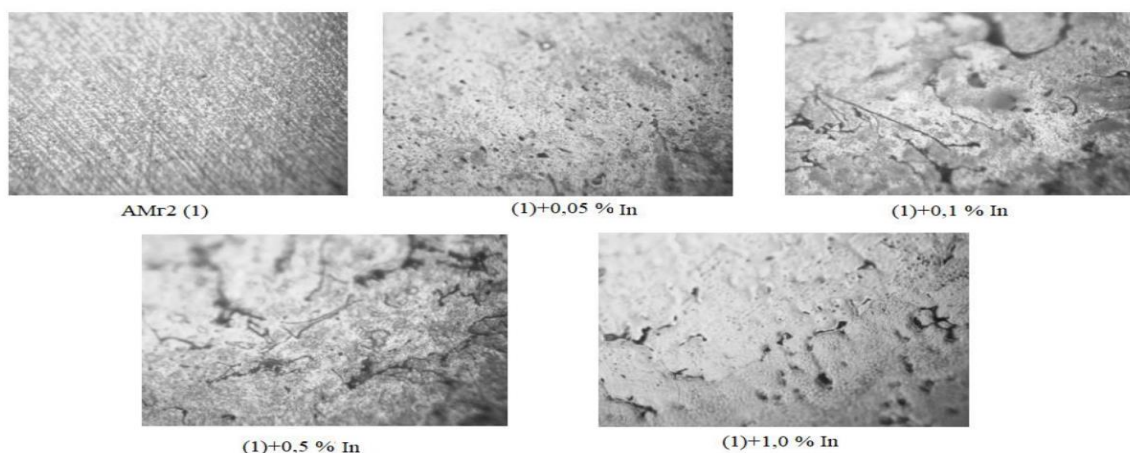


Рисунок 6. Микроструктура (x700) алюминиево–магниевого сплава АМг2 (1), легированного индием

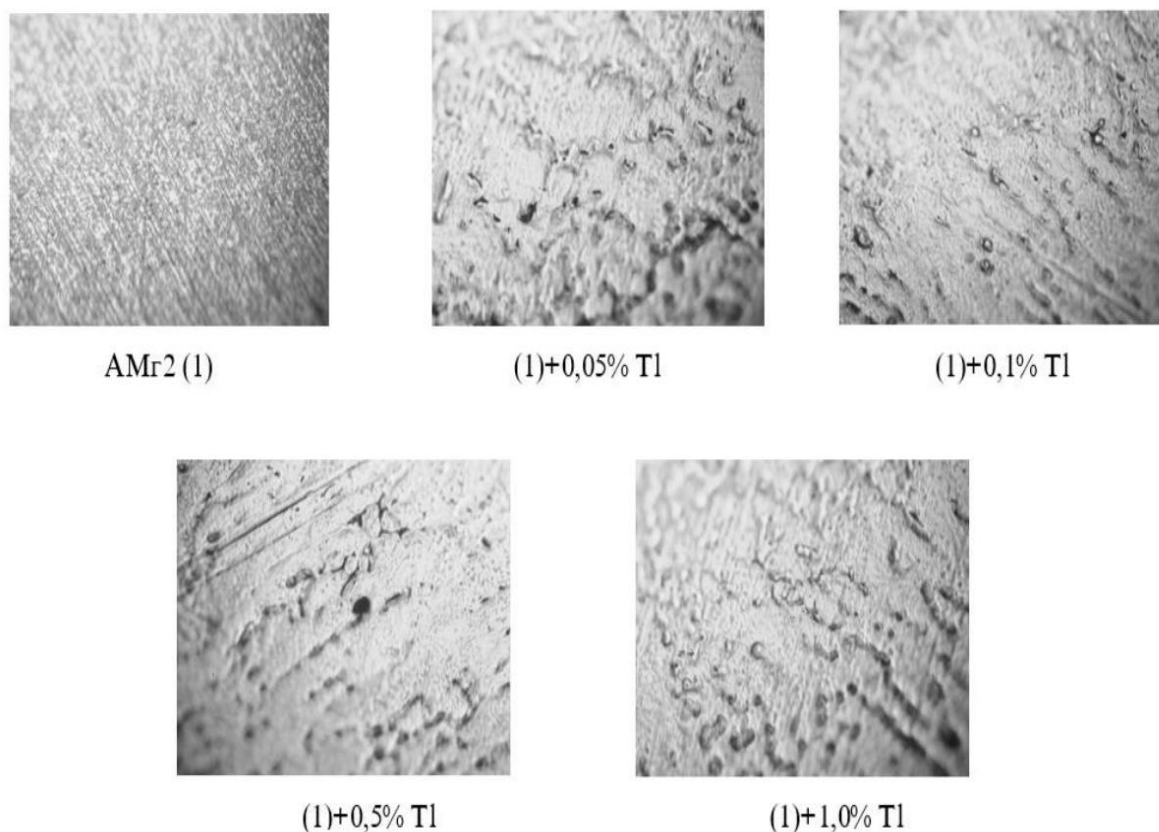


Рисунок 7. Микроструктура (x700) алюминиево–магниевого сплава АМг2 (1), легированного таллием

Существует приближённая зависимость предела прочности металла и твёрдости по Бринеллю.

$$\sigma_B = k \cdot HB, \text{ МПа.}$$

Значение k для алюминиевых сплавов равно 0,25. С учётом этого пересчитано значение σ_B сплавов. Результаты расчетов представлены в таблице 7.

В результате проведённых исследований установлено, что образцы состоят из твёрдого раствора алюминия и их структура однотипная. Наблюдаются частицы интерметаллических фаз (Mg_2Al_3), образовавшихся в процессе кристаллизации сплава. Количество и размер частиц второй фазы влияют на механические свойства полученного сплава. Повышение концентрации легирующего компонента измельчает структуру, и она становится однородной. Твёрдость и прочность алюминиевого сплава АМг2 с ростом концентрации легирующего компонента увеличивается, незначительно растёт.

Таблица 7

Твёрдость и прочность сплава АМг2, легированного галием, индием и таллием

Содержание ниобия в сплаве, мас. %	Твёрдость НВ МПа	Расчётная прочность σ_b , МПа
АМг2 (1)	363,50	90,88
(1)+0,05% Ga	454,21	113,55
(1)+0,1% Ga	297,08	74,27
(1)+0,5% Ga	376,66	94,16
(1)+1,0% Ga	390,53	97,63
(1)+0,05% In	373,97	93,49
(1)+0,1% In	244,08	61,02
(1)+0,5% In	309,87	77,47
(1)+1,0% In	321,33	80,33
(1)+0,05% Tl	419,33	104,83
(1)+0,1% Tl	274,04	68,51
(1)+0,5% Tl	347,63	86,91
(1)+1,0% Tl	360,45	90,11

ГЛАВА 3. КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВОГО СПЛАВА АМг2 С ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ

Методика исследования кинетики окисления сплавов. Для определения скорости окисления чаще всего пользуются термогравиметрическим методом, который получил широкое применение при изучении кинетики окисления твёрдых и жидких металлов.

Погрешность эксперимента указанным методом может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления (K):

$$K = \frac{(g/S)^2}{t}, \quad (16)$$

в которой g- вес образца, s- поверхность образца t- время.

Относительная ошибка в оценке «K» будет складываться из суммы относительных ошибок:

$$\frac{\Delta K}{K} = \frac{\Delta g}{g} + \left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2 + \frac{\Delta t}{t}. \quad (17)$$

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (16) составляет:

$$\frac{\Delta K}{K} = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.62\%. \quad (18)$$

Полученные в результате окисления плёнки, измельчённые в порошок, подвергались также рентгенофазовому анализу РФА. Исследования проводили на установке ДРОН- 2.5 с использованием медного K_α – излучения.

**Кинетика окисления алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием,
в твёрдом состоянии**

Для получения сплавов были использованы алюминий марки А7, галлий металлический марки ГЛ-0 ГОСТ 12797-77. Содержание галлия в сплаве АМг2 составляло 0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас. %.

Таблица 8

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления
алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием в твёрдом состоянии

Содержание галлия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации окисления, кДж/моль
0.0	773К	1.02	100
	823К	1.22	
	873К	1.53	
0.01	773К	1.06	92
	823К	1.34	
	873К	1.61	
0.05	773К	1.21	85
	823К	1.42	
	873К	1.71	
0.1	773К	1.36	72
	823К	1.55	
	873К	1.78	
0.5	773К	1.58	57
	823К	1.77	
	873К	1.94	
1.0	773К	1.76	40
	823К	1.90	
	873К	2.08	

Кинетику окисления алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием в твёрдом состоянии исследовали при температурах 773, 823 и 873 К. Как видно из таблица 8, добавки галлия уменьшает кажущуюся энергию активации окисления исходного сплава. Скорости окисления при одинаковых температурах у сплава АМг2, содержащего 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 и 1.0 мас. % галлия, несколько больше, чем у исходного сплава АМг2. Оксидная плёнка в начальных стадиях процесса, по-видимому, не обладает достаточными защитными свойствами, о чём свидетельствует рост скорости окисления сплавов (рис 8).

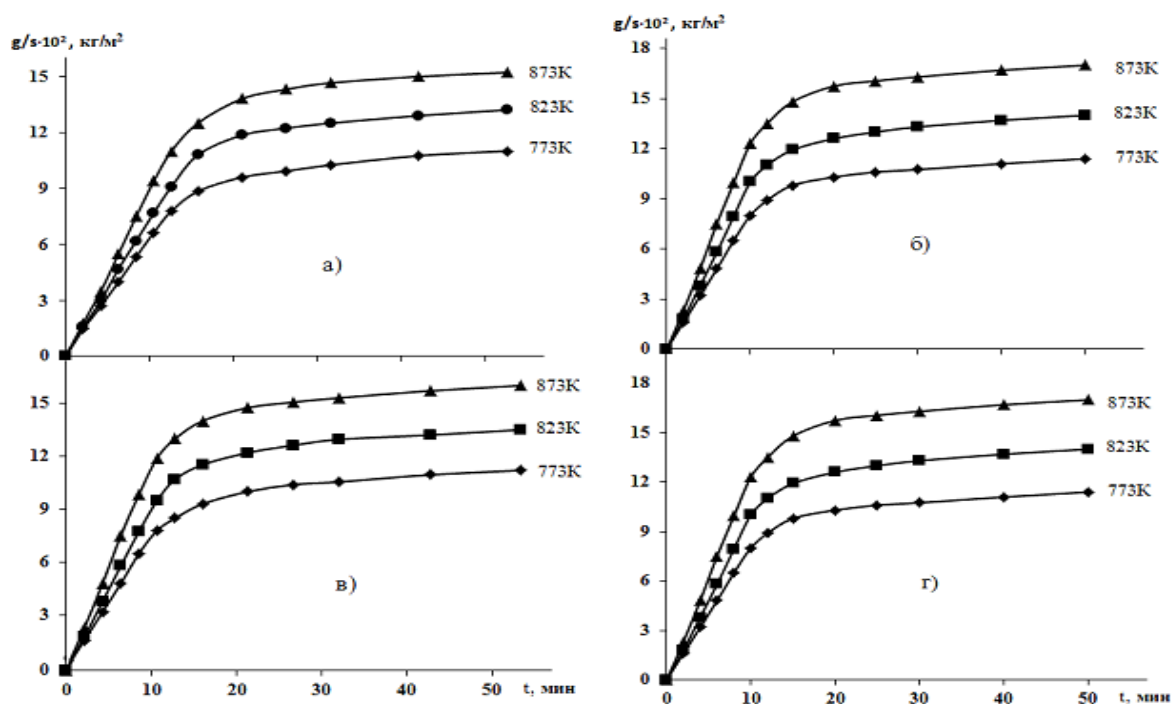


Рисунок 8. Кинетические кривые окисления алюминиево-магниевого сплава АМг2 (а) с галлием, мас.‰: 0.05(б); 0.5 (в); 1.0 (г), в твёрдом состоянии

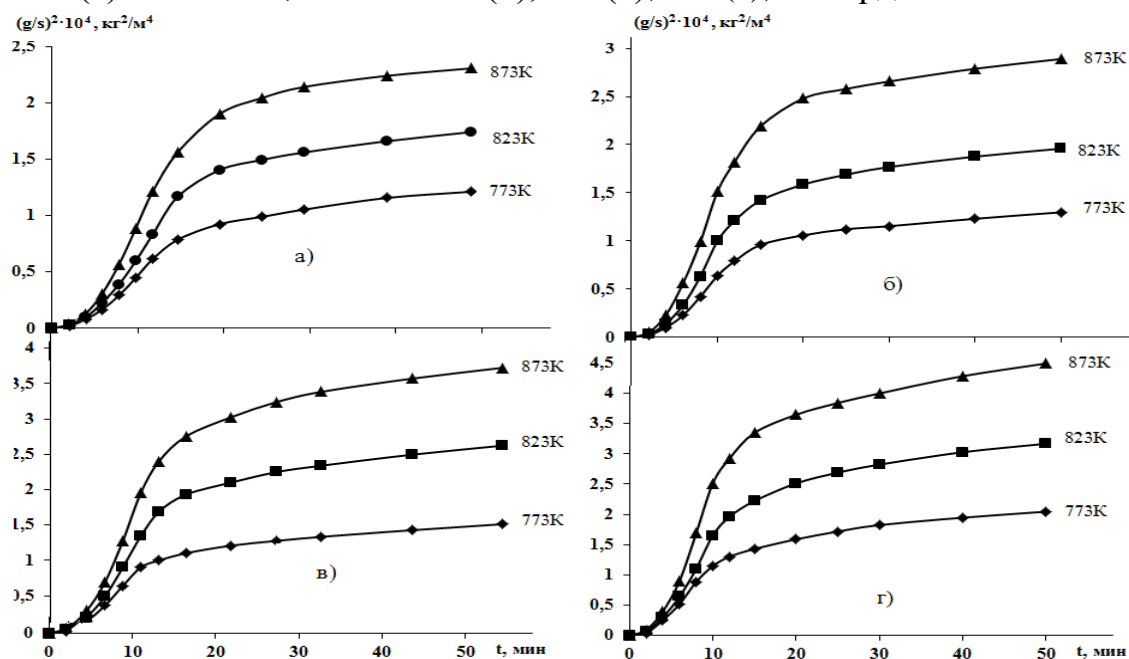


Рисунок 9. Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиево-магниевого сплава АМг2 (а) с галлием, мас.‰: 0.05(б); 0.5 (в); 1.0 (г); в твердом состоянии

Истинная скорость окисления, вычисленная по касательным, проведённым от начала координат к кривым окисления и рассчитанная по формуле $K = g/s \cdot \Delta t$ для сплава, содержащего 1.0% галлия, составляет $1.76 \cdot 10^{-4}$ и $2.08 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, соответственно при температурах 773К и 873 К. Кажущаяся энергия активации окисления, вычисленная по тангенсу угла наклона прямой зависимости $-\lg K - 1/T$ составляет 40 кДж/моль.

С ростом температуры отмечается повышение скорости окисления образцов. Для сплавов с 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 и 1.0 мас. % галлия наблюдается явная тенденция к повышению скорости окисления и после 25 минут процесс становится близким к нулю.

В этом случае имеет место наглядный пример проявления защитных свойств плёнки, как это имеет место при окислении сплава АМг2, когда энергетические затруднения лимитирующего этапа настолько велики, что приводят к прекращению процесса окисления.

Квадратичные кинетические кривые окисления алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием в координатах $(g/s)^2-t$ свидетельствуют непрямолинейном характере кривых о гиперболическом механизме окисления сплавов (таблица 9). Об этом свидетельствует значение n в уравнении $y=kx^n$ где n изменяется от 1 до 5 (таблица 9).

Таблица 9

Результаты математической обработки квадратичных кинетических кривых окисления алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием в твёрдом состоянии

Содержание галлия в сплаве, мас. %	Температура окисления, К	Полиномы квадратичных кинетических кривых окисления сплавов	Коэффициент Регрессии R
0.0	773K	$y^* = -7 \cdot 10^{-6}x^5 + 5 \cdot 10^{-5}x^4 - 10^{-3}x^3 - 7 \cdot 10^{-3}x^2 + 0.902x^{**}$	0.997
	823K	$y = -9 \cdot 10^{-6}x^5 + 8 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 + 3 \cdot 10^{-3}x^2 + 1.039x$	0.997
	873K	$y = -10^{-5}x^5 + 7 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.018x^2 + 1.424x$	0.996
0.01	773K	$y = -7 \cdot 10^{-6}x^5 + x^4 - 8 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.066x^2 + 0.665x$	0.999
	823K	$y = -10^{-5}x^5 + 8 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.011x^2 + 1.013x$	0.996
	873K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0.016x^3 + 0.129x^2 + 0.933x$	0.999
0.05	773K	$y = -7 \cdot 10^{-6}x^5 + 8 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.014x^2 + 0.829x$	0.997
	823K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0.016x^3 + 0.144x^2 + 0.588x$	0.999
	873K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0.016x^3 + 0.141x^2 + 0.881x$	0.999
0.1	773K	$y = -8 \cdot 10^{-6}x^5 + x^4 - 0.011x^3 + 0.095x^2 + 0.599x$	0.999
	823K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 4 \cdot 10^{-3}x^3 + 0.042x^2 + 0.937x$	0.996
	873K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0.018x^3 + 0.166x^2 + 0.829x$	0.999
0.5	773K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0.015x^3 + 0.122x^2 + 0.707x$	0.998
	823K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0.02x^3 + 0.178x^2 + 0.684x$	0.999
	873K	$y = -2 \cdot 10^{-5}x^5 + 10^{-3}x^4 - 0.023x^3 + 0.207x^2 + 0.840x$	0.999
1.0	773K	$y = -10^{-5}x^5 + x^4 - 0.013x^3 + 0.081x^2 + 1.080x$	0.998
	823K	$y = -10^{-5}x^5 + 8 \cdot 10^{-5}x^4 - 2 \cdot 10^{-3}x^3 - 0.014x^2 + 1.526x$	0.996
	873K	$y = -2 \cdot 10^{-5}x^5 + x^4 - 4 \cdot 10^{-3}x^3 + 4 \cdot 10^{-3}x^2 + 1.756x$	0.994

Примечание: Y^* -привес массы сплавов (g/s);

X -продолжительность времени окисления (мин)

На рисунке 10 представлена зависимость $-\lg K=f(1/T)$ для алюминиево-магниевого сплава АМг2, содержащего 0,01-1,0 мас. % галлия, который имеет

прямолинейный характер и прямые относящиеся к сплавам с галлием, располагаются выше кривой исходного сплава.

На рисунке 10 для алюминиево-магниевого сплава АМг2, легированного галлием, приведены зависимости привеса массы при времени окисления 10 и 20 минут, которые подтверждают тенденцию, согласно которой с увеличением содержания в сплаве легирующего компонента (галлия) скорость окисления сплавов увеличивается.

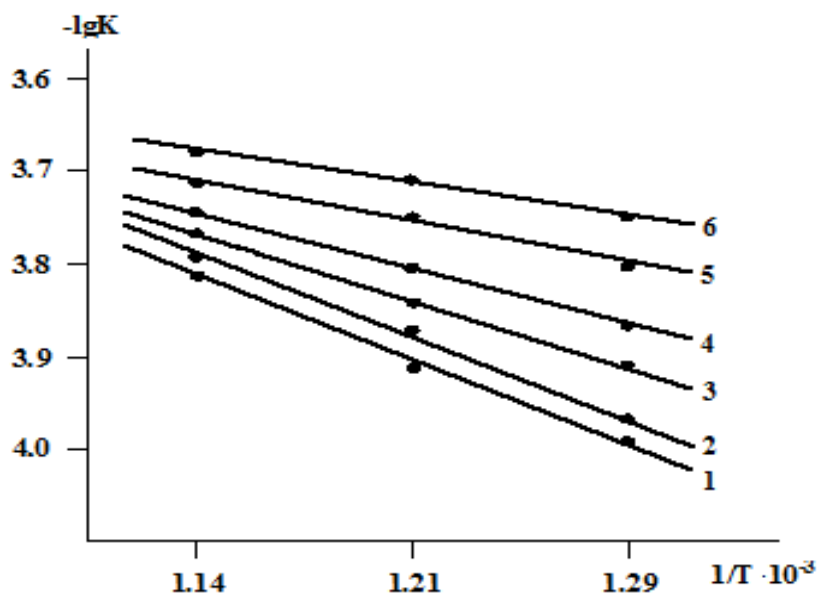


Рисунок 10. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ для алюминиево-магниевого сплава АМг2 (1) с галлием мас. %: 0.01(2); 0.05 (3); 0.1 (4); 0.5 (5); 1.0 (6) в твёрдом состоянии

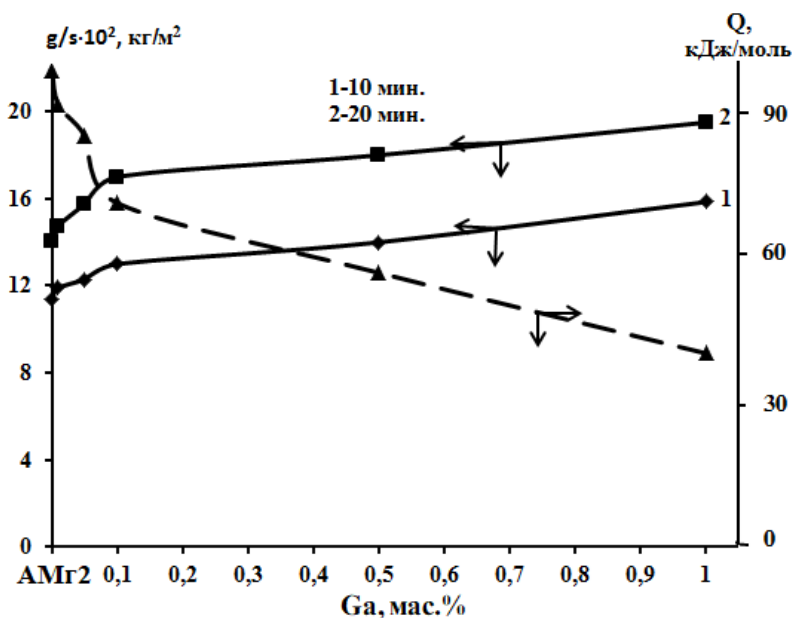


Рисунок 11. Изохороны окисления алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием при температуре 823 К (б) и 873 К (в) в твёрдом состоянии

Величины эффективной энергии активации процесса окисления алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием, индием и таллием различной концентрации приведены в таблице 10.

На всех приведённых кривых отчётливо проявляется максимум скорости окисления для сплавов, содержащих 1.0 мас. % Ga. Отчётливо прослеживается тенденция уменьшения кажущейся энергии активации с ростом содержания галлия в исследуемом сплаве АМг2.

Таким образом, исследовано взаимодействие алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием, с кислородом воздуха в интервале температур 773-873 К. Рассчитана величина кажущейся энергии активации процесса окисления сплавов. Добавка галлия, индия и таллия до 1.0 мас. % увеличивают скорость окисления, что сопровождается уменьшением величины кажущейся энергии активации процесса окисления от 100 до 40 кДж/моль.

Таблица 10

Сравнительное значение эффективной энергии активации (кДж/моль) процесса окисления алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием, индием и таллием

Система	Содержание Ga, In и Tl в сплаве АМг2, мас. %					
	0.0	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
АМг2-Ga	100	92.00	85.00	72.00	57.00	40.00
АМг2-In	100	89.11	80.50	68.43	53.97	34.83
АМг2-Tl	100	95.8	87.09	76.64	61.80	47.9

Видно, что при переходе от сплавов с галлием к сплавам с индием величина эффективной энергии активации уменьшается, а к сплавам с таллием увеличивается. В целом это не коррелирует со свойствами элементов подгруппы галлия, у которых в пределах подгруппы при переходе от галлия к таллию химическая активность характеризуется ростом.

ГЛАВА 4. АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВОГО СПЛАВА АМг2 С ГАЛЛИЕМ, ИНДИЕМ И ТАЛЛИЕМ

Исследование коррозионно-электрохимических свойств сплавов. Из выше указанных металлов были получены алюминиево-магнелиевые сплавы, которые выборочно контролировались химическим анализом, а также взвешивание шихты до и после сплавления на аналитических весах. Содержание легирующих добавкой галлия, индия и таллия в сплаве АМг2 составляло 0.01; 0.05; 0.1; 0.5; 1.0 мас%.

Из полученных сплавов отливали в графитовую изложницу цилиндрические стержни (образцы) диаметром 8-10 мм и длиной 100-140 мм. Нерабочая часть образцов изолировалась смолой (смесь 50% канифоли и 50% парафина). Рабочей поверхностью служил торец электрода.

Перед погружением образца в рабочий раствор боковую (нерабочую) часть изолировали, а торцевую (рабочую) часть зачищали, подвергали шлифовке и полировке тонкой наждачной бумагой, обезжиривали и травили в 10%-ном растворе NaOH, тщательно промывали дистиллированной водой, спиртом и после сушки в эксикаторе использовали в качестве рабочего электрода, а затем погружали в исследуемый раствор 0.03; 0.3 и 3%-ного NaCl.

В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, а для сравнения – хлоридсеребряный. В ячейке температура раствора поддерживалась постоянная 20°C с помощью термостата МЛШ-8.

Электрохимические исследования алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием, индием и таллием проводились с использованием потенциостата ПИ-50-1.1 потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме (при скорости развёртки потенциала $2\text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$) с выходом на программатор ПР-8 и самозаписью на ЛКД-4. При электрохимических испытаниях образцы поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении в исследуемый раствор ($E_{\text{св.кор.}}$ – потенциал свободной коррозии или стационарный) до значения потенциала, при котором происходит резкое возрастание плотности тока (рис. 12, кривая I). Затем образцы поляризовали в обратном направлении (рис. 12, кривые II и III) до значения потенциала -1.3 В , в результате чего происходило растворение плёнки оксида. Наконец, образцы повторно поляризовали в положительном направлении (рис. 12, кривая IV), при этом при переходе от катодного к анодному ходу фиксируется потенциал питтингообразования ($E_{\text{п.о.}}$).

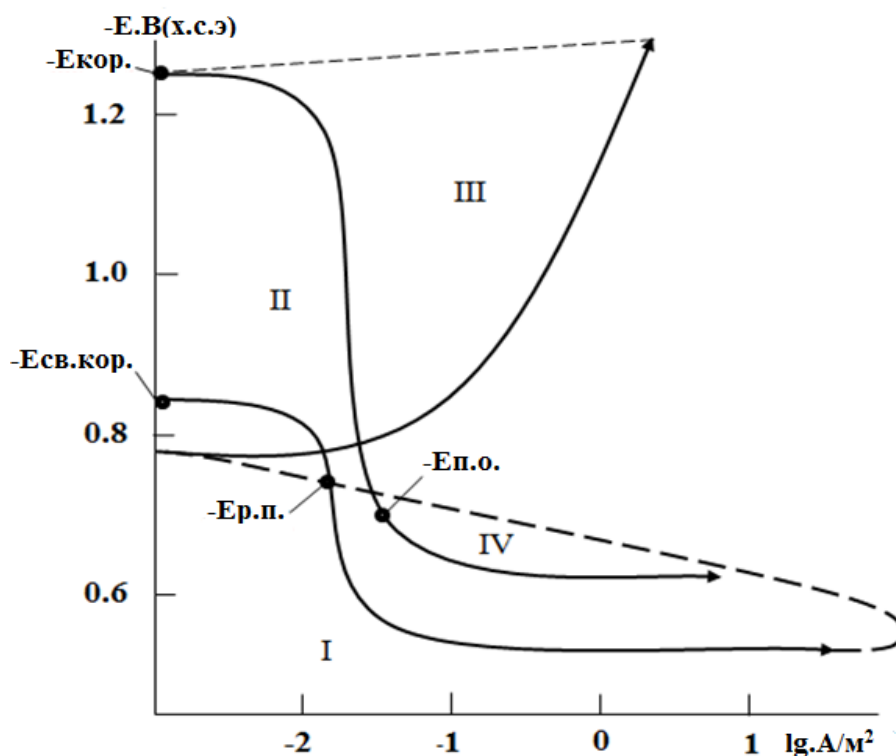


Рисунок 12. Полная поляризационная (2 мВ/с) кривая алюминиево-магниевого сплава АМг2 в среде электролита 3%-ного NaCl

На полученных таким образом поляризационных кривых определялись основные электрохимические потенциалы сплавов:

– $E_{\text{ст.}}$ или $-E_{\text{св.кор.}}$ – стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии;

– $E_{\text{рп.}}$ – потенциал репассивации;

– $E_{\text{п.о.}}$ – потенциал питтингообразования;

$-E_{\text{кор.}}$ — потенциал коррозии;

$-i_{\text{кор.}}$ — ток коррозии.

Расчёт тока коррозии, как основной электрохимической характеристики процесса, проводили по катодной кривой с учётом таффеловской наклонной $b_k=0.12\text{В}$, так как процесс питтинговой коррозии алюминия и его сплавов в нейтральных средах зависит от катодной реакции ионизации кислорода. В свою очередь скорость коррозии считается функцией тока коррозии и вычисляется по формуле:

$$K=i_{\text{кор.}} \cdot k,$$

где $k = 0.335 \text{ г/А}\cdot\text{ч}$ электрохимический эквивалент алюминия.

Электрохимические и коррозионные характеристики алюминиево-магниевого сплава АМг2 с легирующей добавкой галлия изучались согласно ГОСТ 9.017-74 в растворе NaCl различной концентрации.

Полученные результаты отображены в таблицах 11 и 12 и на рисунках 13 и 14. Изучения изменения потенциалов свободной коррозии алюминиево-магниевого сплава АМг2, легированного содержанием галлия (рисунок 13), показал что резкий сдвиг потенциала $E_{\text{св. кор.}}$ в область более положительных значений происходит в первые минуты взаимодействия электролита с образцом.

При погружении образцов в электролит NaCl происходит образование на их поверхности защитной оксидной плёнки, о чём свидетельствует изменение значений потенциала свободной коррозии ($E_{\text{св.кор.}}$). Для исходного сплава АМг2 стабилизация $E_{\text{св.кор.}}$ происходит в течение одного часа, а для сплавов с легирующими добавками галлия стабилизация наступает спустя 40-50 минут, то есть можно констатировать, что процесс образования защитной оксидной плёнки на поверхности легированных галлием сплавов по сравнению с исходным сплавом ускоряется.

Независимо от состава потенциал свободной коррозии всех сплавов к 40-60 минутам приобретает постоянное значение. Так, после одного часа выдержки в растворе электролита 3%-ного NaCl потенциал коррозии нелегированного сплава АМг2 составляет -0.946 В, а у сплава, содержащего 1.0% галлия -0.800 В. Подобная тенденция имеет место во всех трёх исследованных средах. Такая закономерность характерна и для потенциалов коррозии ($-E_{\text{кор}}$), питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$) и репассивации ($-E_{\text{реп.}}$).

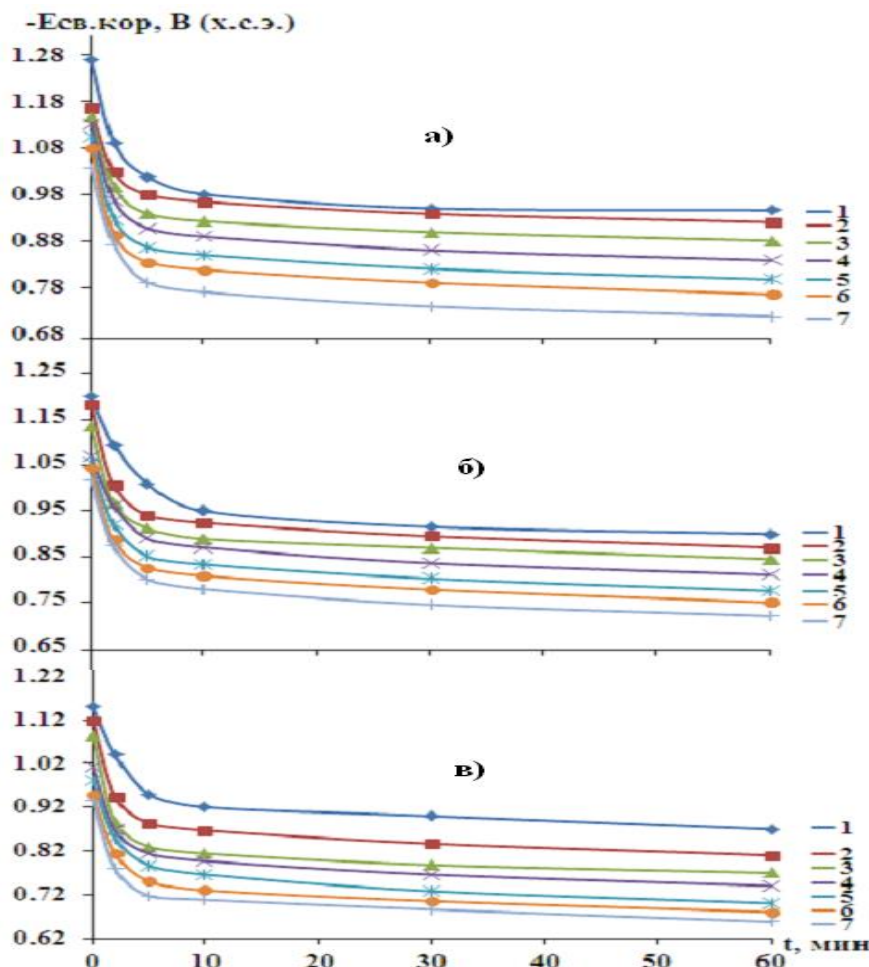


Рисунок 13. Временная зависимость потенциала свободной коррозии ($E_{св.кор}$, В) алюминиево-магниевого сплава АМг2 (1), содержащего галлий, мас. %: 0.005(2); 0.01(3); 0.05(4); 0.1(5); 0.5(6); 1.0 (7), в среде электролита 0.03 (а), ; 0.3 (б) и 3.0%-ного (в) NaCl

Для алюминиево-магниевого сплава АМг2, легированного галлием, построены анодные ветви поляризационных кривых в среде электролита 3%-ного NaCl (рисунок 14).

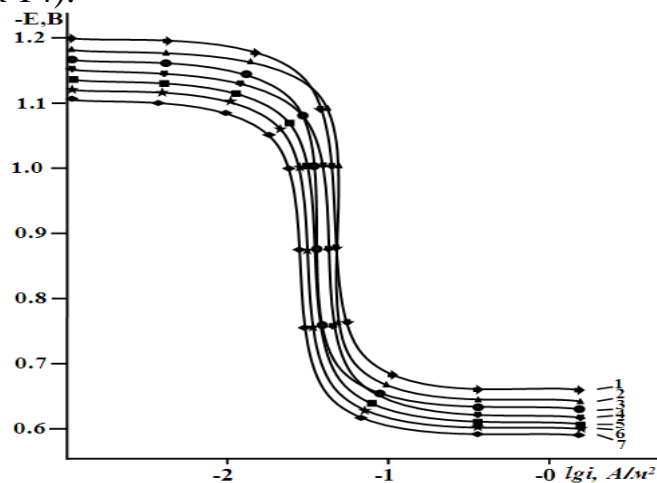


Рисунок 14. Потенциодинамические анодные поляризационные (2мВ/с) кривые алюминиево-магниевого сплава АМг2(1), содержащего галлий, мас. %: 0.005(2); 0.01(3); 0.05(4); 0.1(5); 0.5(6); 1.0(7), в среде электролита 0,03%-ного NaCl.

Таким образом, можно заключить, что добавки галлия до 1.0 мас.% повышают коррозионную стойкость сплава АМг2, что объясняется модифицирующим его действием на структуру твёрдого раствора алюминия с магнием. По мере роста концентрации хлоридиона коррозионная стойкость сплавов падает.

Основные показатели коррозии — это плотность тока коррозии и скорость коррозии сплава АМг2 по мере увеличения концентрации галлия в сплаве снижаются. Легирование сплава АМг2 галлием в пределах 0.01-1.0 мас.% можно считать оптимальным, так как данные сплавы отличаются минимальной скоростью коррозии.

С увеличением в сплаве содержания легирующей добавки потенциал питтингообразования растёт. Максимальное значение потенциала питтингообразования отмечено для сплава АМг2 с содержанием галлия до 1.0 мас.% в среде электролита с концентрацией 0.03 мас. % NaCl, с минимальное - 0.590 В — для сплава с содержанием галлия 1.0 мас. % в среде электролита 3.0 мас. % NaCl.

В таблице 12 обобщены результаты изучения скорости коррозии алюминиево-магниевого сплава АМг2 с добавками галлия, индия и таллия в среде электролита NaCl с концентрациями 0.03; 0.3 и 3.0%.

Таблица 11

Потенциал питтингообразования ($-E_{п.о}$) в алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием, индием и таллием в среде электролита NaCl

Легирующий элемент	Содержание легирующего элемента в образцах, мас%	0.03% NaCl	0.3% NaCl	3.0% NaCl
Ga	0.0	0.580	0.620	0.660
	0.01	0.560	0.580	0.635
	0.05	0.550	0.574	0.625
	0.1	0.540	0.570	0.620
	0.5	0.525	0.564	0.610
	1.0	0.520	0.550	0.600
In	0.01	0.556	0.580	0.616
	0.05	0.545	0.571	0.605
	0.1	0.535	0.560	0.594
	0.5	0.524	0.552	0.580
	1.0	0.515	0.541	0.565
Tl	0.01	0.546	0.569	0.610
	0.05	0.530	0.556	0.600
	0.1	0.518	0.542	0.586
	0.5	0.506	0.530	0.570
	1.0	0.494	0.518	0.558

Таблица 12

Влияние галлия, индия и таллия на скорость коррозии алюминиево-магниевого сплава АМг2 в среде электролита NaCl

Легирующий элемент	Содержание легирующего элемента, мас. %	Концентрация NaCl, мас%					
		0.03		0.3		3.0	
		$i_{кор.} \cdot A \cdot M^{-2}$	$K \cdot 10^3 \cdot \Gamma \cdot M^{-2} \cdot \tau^{-1}$	$i_{кор.} \cdot A \cdot M^{-2}$	$K \cdot 10^3 \cdot \Gamma \cdot M^{-2} \cdot \tau^{-1}$	$i_{кор.} \cdot A \cdot M^{-2}$	$K \cdot 10^3 \cdot \Gamma \cdot M^{-2} \cdot \tau^{-1}$
Ga	0.0	0.11	3.68	0.14	4.69	0.16	5.36
	0.01	0.7	2.34	0.11	3.68	0.13	4.35
	0.05	0.5	1.67	0.9	3.01	0.11	3.68
	0.1	0.3	1.00	0.7	2.34	0.9	3.01
	0.5	0.1	0.33	0.5	1.67	0.7	2.34
	1.0	0.099	0.32	0.3	1.00	0.5	1.67
In	0.01	0.5	1.67	0.9	3.01	0.11	3.68
	0.05	0.3	1.01	0.7	2.34	0.9	3.01
	0.1	0.1	0.33	0.5	1.67	0.7	2.34
	0.5	0.098	0.31	0.3	1.01	0.5	1.67
	1.0	0.096	0.29	0.1	0.33	0.3	1.01
Tl	0.01	0.06	2.01	0.10	3.35	0.12	4.02
	0.05	0.4	1.34	0.08	2.68	0.10	3.35
	0.1	0.2	0.67	0.06	2.01	0.08	2.68
	0.5	0.099	0.32	0.4	1.34	0.6	2.01
	1.0	0.097	0.30	0.2	0.67	0.4	1.34

Приведённые данные показывают, что с ростом концентрации галлия, индия и таллия до 1.0% в исследуемом сплаве скорость коррозии резко снижается. По характеру влияния добавок на скорость коррозии алюминиево-магниевого сплава АМг2 видно, что при переходе от сплавов с галлием к сплавам с индием и таллием скорость коррозии растёт.

ВЫВОДЫ

1. В результате исследования выявлено, что микроструктура алюминиево-магниевого сплава АМг2 в основном состоит из твёрдого раствора алюминия. Частично наблюдаются интерметаллические фазы Mg_2Al_3 , образующейся в процессе кристаллизации сплавов. Размер и количество частиц второй фазы влияет на механические свойства исходного сплава. В целом легирование алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием, индием и таллием изменяет структуру и она становится однородной и мелкозернистой. Твёрдость и прочность алюминиево-магниевого сплава АМг2 с ростом концентрации легирующего компонента при доровке 0,05 мас.% резко

увеличивается, а от 0,1 до 1,0 мас% наблюдается уменьшение твердости и прочности исходного сплава.

2. В режиме «охлаждения» исследована температурная зависимость теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и изменений термодинамических функций (энтальпия, энтропия, энергии Гиббса) алюминиево-магниевого сплава АМг2, легированного галлием, индием и таллием. Установлено, что с ростом температуры теплоёмкость и коэффициент теплоотдачи сплавов увеличиваются, а от содержания легирующего компонента уменьшаются. При переходе от сплавов с галлием и индием к сплавам с таллием величина теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи сплавов незначительно уменьшаются, что согласуется с литературными данными для чистых металлов в указанном порядке.

3. Исследованиями температурных зависимостей термодинамических функций алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием, индием и таллием показано, что энтальпия и энтропия сплавов мало изменяются от содержания легирующих элементов. С ростом температуры энтальпия и энтропия сплавов растут, а значение энергии Гиббса уменьшается.

4. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления алюминиево-магниевого сплава АМг2, легированного с галлием, индием и таллием и показано, что в твердом состоянии окисление сплавов подчиняется гиперболической зависимости. Установлено, что добавки легирующих элементов уменьшают устойчивость исходного сплава АМг2 к окислению. При этом кажущаяся энергия окисления сплавов при легировании указанными металлами уменьшается, а истинная скорость окисления имеет порядок 10^{-4} кг/м² с⁻¹.

5. Потенциостатическим методом в потенциодинамическом режиме со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с исследовано анодное поведение алюминиево-магниевого сплава АМг2, легированного галлием, индием и таллием в среде электролита NaCl. Показано, что добавки указанных металлов до 1,0 мас.% уменьшают в 2-4 раза скорость коррозии исходного сплава АМг2 в 3,0 раза. В результате легирования значительно увеличивается питтингоустойчивость сплавов, о чём свидетельствует сдвиг потенциалов питтингообразования и коррозии в более положительную область значений. В этом плане более перспективными являются сплавы, легированные индием. Установлено, что с увеличением концентрации ионов хлора в электролите NaCl в 2 раза возрастает скорость коррозии сплавов.

6. На основании выполненных физико-химических исследований научно обоснован диапазон легирования алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием, индием и таллием. В частности, показано, что оптимальное содержание легирующих компонентов в сплаве АМг2 соответствует концентрации 0,01÷1,0 мас.%. Данные сплавы характеризуются в 1,5 раза меньшей скоростью коррозии по сравнению с исходным сплавом АМг2.

7. Выполненные исследования явились научной основой синтеза новых сплавов и способа повышения их коррозионной стойкости, которые

защищены малыми патентами Республики Таджикистан № TJ 972 от 17.10.2018г, № TJ 987 от 19.02.2019г и № TJ 1133 от 13.02.2020.

8. Рекомендации по практическому использованию результатов:

8.1. Установленные физико-химические параметры алюминиево-магниевого сплава АМг2 с галлием, индием и таллием рекомендуются для пополнения страниц соответствующих справочников.

8.2. Разработанные сплавы и способы их получения рекомендуются для использования на предприятиях машиностроительной и хлопкоперерабатывающей промышленности, подведомственными Министерству промышленности и новых технологий Республики Таджикистан.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Публикации в изданиях, входящих в базу цитирования Scopus и Web of Science:

Публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ:

1. Ганиев, И.Н. Влияние таллия на кинетику окисления алюминиевого сплава АМг2 в твёрдом состоянии. Ганиев И.Н., Зокиров Ф.Ш., **Шарипова Х.Я.**, Иброхимов Н.Ф. // Вестник Пермского национально исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. 2021. Т. 23. № 2. С. 36-42.

2. Ганиев, И.Н. Кинетика окисления алюминиевого сплава АМг2 с галлием в твёрдом состоянии. Ганиев И.Н., **Шарипова Х.Я.**, Ганиева Н.И., Зокиров Ф.Ш., Иброхимов Н.Ф. // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2020. № 4 (34). С. 3-9.

3. Ганиев, И.Н. Теплофизические свойства и термодинамические функции алюминиево-магниевого сплава АМг2 с индием. Ганиев И.Н., **Шарипова Х.Я.**, Одиназода Х.О., Иброхимов Н.Ф., Ганиева Н.И. // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2019. Т. 17. № 4. С. 34-43.

4. **Шарипова, Х.Я.** Влияние добавок галлия на электрохимические характеристики сплава АМг2 в среде электролита NaCl. **Шарипова Х.Я.**, Тоатов Ш.Ф., Норова М.Т., Ганиев И.Н. // Вестник современных исследований. (г. Омск) 2019. № 1.13 (28). С. 166-172.

5. Вазиров, Н.Ш. Температурная зависимость удельной теплоёмкости и изменение термодинамических функций алюминиевых сплавов АМг2 и АМг6. Вазиров Н.Ш., Ганиев И.Н., Иброхимов Н.Ф., **Шарипова Х.Я.** // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2018. № 4 (44). С. 52-55.

6. **Шарипова, Х.Я.** Влияние добавок индия на температурную зависимость теплоёмкости и изменений термодинамических функций алюминиевого сплава АМг2. **Шарипова Х.Я.**, Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Иброхимов Н.Ф., Давлатзода Ф.С. // Политехнический вестник. Серия: Инженерные исследования. 2019. № 2 (46). С. 71-78.

Изобретения по теме диссертации

7. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1133. МПК C22B21/00. Аллюминиево-магниевый сплав / И.Н. Ганиев; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, **Х.Я. Шарипова**, М.Т. Норова, Н.Ф. Иброхимов, Н.И. Ганиева, У.Ш. Якубов, Ф.С. Давлатзода / №2001397; заявл. 13.02.2020; опубл. 15.01.2021; Бюл. 168. - 4 с.

8. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 972. МПК C22B21/00. Способ повышения коррозионной стойкости алюминийно-магниевых сплавов / И.Н. Ганиев; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Ф.С. Давлатзода, Н.Ф. Иброхимов, Ё.Дж. Холов, Б.Ш. Нарзиев, **Х.Я. Шарипова**, П.Н. Караев, Н.Ш. Вазиров / №1801245; заявл. 17.10.18; опубл. 09.01.2019; Бюл. 143. - 3 с.

9. Малый патент Республики Таджикистан № TJ 1133. МПК C22B21/00. Аллюминиево-магниевый сплав / И.Н. Ганиев; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Н.Ф. Иброхимов, У.Ш. Якубов, Ф.С. Давлатзода, И.Н. Ганиева, **Х.Я. Шарипова**, / №2001397; заявл. 13.02.20; опубл. 25.01.2021; Бюл. 168. - 3 с.

Статьи, опубликованные в материалах международных и республиканских конференций:

10. Ганиев, И. Н. Влияние стронция на анодные характеристики сплава $Al+2,18 Fe$ / И. Н. Ганиев, **Х. Я. Шарипова**, И. Т. Амонов, Дж. Х. Джайлоев // Респ. конф. «Основные задачи материаловедения в машиностроении и методика их преподавания», посвящ. 20-летию 16 Сессии Верховного Совета и 15-летию Дня национальной солидарности. – Душанбе, ТГПУ им. С. Айни, 2012. – С. 96-98.

11. Ганиев, И. Н. Влияние галлия на потенциал свободной коррозии сплава AMg_2 в среде 3%-ного $NaCl$ / И. Н. Ганиев, **Х. Я. Шарипова**, М. Т. Норова, М. С. Махсудова // Респ. конф. «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов». – Душанбе, ТНУ, 2013. – С. 37-38.

12. Ганиев, И. Н. Влияние галлия на анодное поведение сплава AMg_2 в среде 3%-ного $NaCl$ / И. Н. Ганиев, **Х. Я. Шарипова**, М. Т. Норова, М. С. Махсудова // Науч. конф. «Современные проблемы естественных и социально-гуманитарных наук», посвящ. 10-летию Научно-исследовательского института ТНУ. – Душанбе, ТНУ, 2014. – С. 146-147.

13. Ганиев, И. Н. Влияние индия на потенциал свободной коррозии сплава AMg_2 / И. Н. Ганиев, **Х. Я. Шарипова**, М. Т. Норова, П. Р. Пулатов // Республ. науч.-практ. конф. «XIV Нумановские чтения», посвящ. «Году молодежи», «Вкладу молодых учёных в развитие химической науки Института химии им. В. И. Никитина АН РТ». - Душанбе, 2017. – С. 145-148.

14. Ганиев, И. Н. Влияние галлия на потенциал свободной коррозии сплава AMg_2 / И. Н. Ганиев, **Х. Я. Шарипова**, М. Т. Норова // Респ. науч.-практ.

конф. «Перспективы развития естественных наук», посвящ. реализации «Программы развития естественных, математических и технических наук на 2010-2020 годы» и «Государственной программы экологии в Республике Таджикистан на 2009-2019 годы». – Душанбе, Российско-Таджикский (Славянский) университет, 2018. – С. 69-71.

15. **Шарипова, Х. Я.** Коррозионностойкие свойства алюминиево-магниевых сплавов / Х. Я. Шарипова, Ш. Ф. Тоатов, Г. Султонмамади // XIII Науч.-практ. конф. молодых учёных и студентов ТГМУ им. Абуали ибн Сино. – Душанбе, 2018. – С. 302.

16. Ганиев, И. Н. Потенциодинамическое исследование влияния добавок галлия на анодное поведение сплава АМг2, в среде электролита 0,03% NaCl / И. Н. Ганиев, **Х. Я. Шарипова**, М. Т. Норова, Н. И. Ганиева // Респ. науч.-практ. конф. «Наука и техника для устойчивого развития». – Душанбе, ТТУ, 2018. – С. 194-196.

17. **Шарипова, Х. Я.** Коррозионный потенциал сплава АМг2, легированного галлием, в электролитной среде NaCl / Х. Я. Шарипова, Ф. Ч. Аулатова // Регион. науч.-теор. конф. «Женщины и развитие современной науки», посвящ. Международному женскому дню в области науки. – Бохтар, Республика Таджикистан, 2019. – С. 242-245 (на тадж. яз.)

18. **Шарипова, Х. Я.** Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи сплавов АМг2 / Х. Я. Шарипова, Ш. Ф. Тоатов, Ш. С. Хусенова // XIV Науч.-практ. конф. молодых ученых и студентов, посвящ. «Годам развития села, туризма и народных ремёсел». – Душанбе, ТГМУ им. А. ибн Сино, 2019. – С. 605.

19. Ганиев, И. Н. Теплоёмкость алюминиево-магниевого сплава АМг2 с индием / И. Н. Ганиев, Н. Ф. Иброхимов, **Х. Я. Шарипова**, Н. И. Ганиева, Ф. С. Давлатзода // Межд. науч. конф. «Современные проблемы естественных и гуманитарных наук, их роль в укреплении научных связей между странами», посвящ. 10-летию Филиала МГУ им. М. В. Ломоносова в г. Душанбе. – Душанбе, Филиал МГУ им. М. В. Ломоносова, 2019. – С. 93-95.

20. **Шарипова, Х. Я.** Влияние добавок индия на электрохимические характеристики сплава АМг2 в среде электролита NaCl / Х. Я. Шарипова, Ш. Ф. Тоатов // Респ. науч.-практ. конф. ГОУ Хатлонского государственного медицинского университета (I-ая годовичная), посвящ. «Годам развития села, туризма и народных ремёсел (2019-2021)». – Дангара, Республика Таджикистан, 2020. – С. 484-486.

21. **Шарипова, Х. Я.** Влияние индия на кинетику окисления сплава АМг2 / Х. Я. Шарипова, И. Н. Ганиев, Н. Ф. Зокиров // Там же. – С. 368-369.

22. Ганиев, И. Н. Теплофизические свойства и термодинамические функции сплава АМг2, легированного таллием / И. Н. Ганиев, **Х. Я. Шарипова**, Н. Ф. Иброхимов // Респ. науч.-практ. конф. ГОУ ХГМУ (II-ая годовичная), посвящ. 30-летию Государственной независимости Республики Таджикистан и 5-летию деятельности ХМГУ. – Дангара, Республика Таджикистан, 2021. – С. 367-368.

23. **Шарипова, Х. Я.** Электрохимическое поведение алюминиевых сплавов в различных средах / Х. Я. Шарипова, С. С. Худоиев, А. Х. Ёрова // Там же. - С. 466-467 (на тадж. яз.).

24. **Шарипова, Х. Я.** Металлургия – способ защиты металла от коррозии / Х. Я. Шарипова, Ф. С. Давлатзода, А. Элмурод // Респ. науч.-практ. конф. ГОУ ХГМУ (III-ая годовичная), посвящ. 30-летию XVI сессии Верховного Совета Республики Таджикистан. - Дангара, Республика Таджикистан, 2022. – С. 484 (на тадж. яз.).

25. **Шарипова, Х. Я.** Прочные алюминиево-магниевые сплавы с питтингом / Х. Я. Шарипова, С. Гулмамад, С. Х. Абдуллоҷонов // Там же. – С. 486 (на тадж. яз.).

26. Ганиев, И. Н. Окисление и особенности алюминиево-магниевых сплавов с разными металлами / И. Н. Ганиев, **Х. Я. Шарипова**, Н. Ф. Иброхимов // Там же. – С. 485.

27. Ганиев, И. Н. О влиянии индия на кинетику окисления алюминиевого сплава АМг2 / И. Н. Ганиев, Н. Ф. Иброхимов, **Х. Я. Шарипова**, П. Н. Караев // Респ. науч.-практ. конф. «Абурайхан Беруни - признаки восточной земли», посвящ. объявлению 2020-2040 гг. «Двадцатилетием изучения и развития естественных, точных и математических наук в области науки и образования» и 1050-летию со дня выдающегося восточного мыслителя Абураихана Беруни. – Дангара, Дангаринский государственный университет, 2022. - С. 56-61.

28. Ганиев, И. Н. Кинетика окисления алюминиево-магниевоего сплава АМг2, легированного индием в твёрдом состоянии / И. Н. Ганиев, **Х. Я. Шарипова**, Н. Ф. Иброхимов // Респ. науч.-практ. конф. – Душанбе, 2023. – С.33-34.